

JP11250890

Publication Title:

POROUS POLYMER FILM FOR BATTERY SEPARATOR

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To substantially increase the capacity of a lithium ion battery and to miniaturize the battery by making a separator of a polyester film having the specified thickness, specifying the major axis and the minor axis of pores, and specifying the porosity.

SOLUTION: A film is made of a polyester film having a thickness of 0.5-20 μm , having pores with minor axis $\leq 1.5 \mu\text{m}$ and major axis $\leq 6 \mu\text{m}$, and having a porosity of $\geq 5\%$. Preferably, the film contains ≤ 80 wt.% polyester as the main component, and has a melting point of 240-280 deg.C. Preferably, the film is made of a polyamide film or a polyimide film, having pores with minor axis $\leq 1.5 \mu\text{m}$ and major axis $\leq 6 \mu\text{m}$, and having a porosity $\geq 5\%$, and contains ≥ 40 wt.% aromatic polyamide or aromatic polyimide as the main component. Preferably, the film is used together with an electrolyte not igniting at 100 deg.C at the lowest.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-250890

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 M 2/16
B 2 9 C 67/20

識別記号

F I

H 0 1 M 2/16

P

B 2 9 C 67/20

A

B

C 0 8 J 9/26

1 0 2

C 0 8 J 9/26

1 0 2

// B 2 9 K 67:00

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-64355

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月27日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 竹田 正史

大阪府大阪市北区中之島三丁目3番3号

(三井ビル) 東レ株式会社大阪事業場内

(72) 発明者 田中 裕之

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 佃 明光

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(74) 代理人 弁理士 伴 俊光

(54) 【発明の名称】 電池セパレータ用多孔性高分子フィルム

(57) 【要約】

【課題】 有機電解液二次電池、とくにリチウムイオン電池のセパレータ用フィルムの薄膜性、耐熱性、強度、電解液に対する寸法安定性を向上する。

【解決手段】 厚みが0.5～20μmの範囲にあるポリエステル系フィルム、あるいはポリアミド系フィルムまたはポリイミド系フィルムからなり、短径1.5μm以下、長径6μm以下の空孔を有するとともに、空孔率が5%以上であることを特徴とする、電池セパレータ用多孔性高分子フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚みが0.5～20 μ mの範囲にあるポリエステル系フィルムからなり、短径1.5 μ m以下、長径6 μ m以下の空孔を有するとともに、空孔率が5%以上であることを特徴とする、電池セパレータ用多孔性高分子フィルム。

【請求項2】 主成分として80重量%以上のポリエステルを含む、請求項1の電池セパレータ用多孔性高分子フィルム。

【請求項3】 融点が240℃～280℃の範囲にある、請求項1または2の電池セパレータ用多孔性高分子フィルム。

【請求項4】 厚みが0.5～20 μ mの範囲にあるポリアミド系フィルムまたはポリイミド系フィルムからなり、短径1.5 μ m以下、長径6 μ m以下の空孔を有するとともに、空孔率が5%以上であることを特徴とする、電池セパレータ用多孔性高分子フィルム。

【請求項5】 主成分として40重量%以上の芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドを含む、請求項4の電池セパレータ用多孔性高分子フィルム。

【請求項6】 少なくとも100℃において引火しない電解液とともに使用される、請求項1ないし5のいずれかに記載の電池セパレータ用多孔性高分子フィルム。

【請求項7】 実質的に引火点をもたない電解液とともに使用される、請求項6の電池セパレータ用多孔性高分子フィルム。

【請求項8】 空孔率が8%以上である、請求項1ないし7のいずれかに記載の電池セパレータ用多孔性高分子フィルム。

【請求項9】 5 μ m未満の厚みを有する、請求項1ないし8のいずれかに記載の電池セパレータ用多孔性高分子フィルム。

【請求項10】 JIS-K7124で規定されるフィルム長手方向の破断強度が1000kg/cm²以上である、請求項1ないし11のいずれかに記載の電池セパレータ用多孔性高分子フィルム。

【請求項11】 JIS-K7124で規定されるフィルム長手方向の破断強度が2000kg/cm²以上である、請求項4ないし12のいずれかに記載の電池セパレータ用多孔性高分子フィルム。

【請求項12】 空孔が機械的穿孔により形成されている、請求項1ないし11のいずれかに記載の電池セパレータ用多孔性高分子フィルム。

【請求項13】 空孔が製膜時の延伸により形成されている、請求項1ないし11のいずれかに記載の電池セパレータ用多孔性高分子フィルム。

【請求項14】 空孔が可溶性樹脂との混合ポリマーを湿式製膜することにより形成されている、請求項4ないし11のいずれかに記載の電池セパレータ用多孔性高分子フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電解液二次電池中において、対向配置される正極および負極間で電解液とともに使用されるセパレータ用の多孔性高分子フィルムに関し、とくに、耐熱性、強度、薄膜性、微多孔性、電解液中に浸漬後の寸法安定性に優れた電池セパレータ用多孔性高分子フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】高容量、高電圧、高エネルギー密度の達成が可能な電池として、種々の有機電解液二次電池が知られている。この有機電解液二次電池（例えば、リチウムイオン電池）においては、対向配置される正極および負極間に、電解液とともに、両極間にイオンの流通が可能な多孔性高分子フィルムがセパレータとして設けられている。

【0003】有機電解液二次電池、例えば、リチウムイオン電池においては、電池中に不安定な金属が存在しており、ショートや引火等を生じる危険性があるため、特に溶融した金属リチウムは反応性に富むため、安全性を確保するために、電池中の温度がリチウムの融点（＝186℃）になる前に回路を遮断する必要がある。従来この対策として、電池内のセパレータに、リチウムの融点よりも低融点である厚みが約25 μ m程度の多孔性ポリエチレンフィルムあるいはポリプロピレンフィルムが使用されており、リチウムが溶融する以前にセパレータフィルムを溶融させ、該溶融により空孔が潰れて絶縁体となるような機能（シャットダウン特性）を持たせることが広く知られている。例えば特開平3-203160公報では、ポリエチレンフィルムがリチウムの融点よりも低温度で上記シャットダウン特性を有することを指摘し、該フィルムを使用した、防爆型二次電池を提案している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このようなセパレータとして使われているポリエチレンフィルムあるいはポリプロピレンフィルムには、耐熱性に劣るだけでなく、必要とされる強度を保って薄膜化することに限界があり、制限された電池サイズを考慮すると、蓄電能力の大幅な向上は期待できないという問題がある。すなわち、このようなフィルムを単に薄膜化すると、局部的に強度が不十分な箇所や、とくに高温時にセパレータとしての形態保持性が不十分になる箇所の生じるおそれがあり、それによって、電池中で引火等の不都合が生じるおそれがあるとともに、所望のイオン透過性を備えたセパレータが形成されなくなるおそれがあるので、あるレベル以上には薄くできない。

【0005】一方、近年特開平8-111238号公報に記載されているように、実質的に引火点をもたない電解液が提案された。このような電解液を使用すると、引

火等に対する安全性が大幅に高められるので、所望のイオン透過性さえクリアできれば、セパレータを薄膜化できる可能性が出てきた。

【0006】また、有機電解液二次電池としては、一層の小型化、あるいは、同じサイズであっても一層の高容量化、高電圧化等が求められつつあり、これらに用いるセパレータフィルムとして、より一層の薄膜性、耐熱性、強度、電解液に対する寸法安定性を兼ね備えた多孔性のフィルムが要求されている。

【0007】本発明の課題は、かかる要求やとくに近年の電解液に関する技術レベルに対応して、有機電解液二次電池、とくにリチウムイオン電池のセパレータ用フィルムの薄膜性、耐熱性、強度、電解液に対する寸法安定性を格段に向上させることにある。とくに、実質的に引火点を持たない電解液とともに使用されるリチウムイオン電池セパレータ用フィルムとして優れた多孔性高分子フィルムを提供し、リチウムイオン電池の蓄電容量の大幅な向上、大幅な小型化を可能にせんとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明に係る電池セパレータ用多孔性高分子フィルムは、厚みが0.5～20 μ mの範囲にあるポリエステル系フィルムからなり、短径1.5 μ m以下、長径6 μ m以下の空孔を有するとともに、空孔率が5%以上であることを特徴とするものからなる。

【0009】この電池セパレータ用多孔性高分子フィルムにおいては、主成分として80重量%以上のポリエステルを含むことが好ましく、融点が240℃～280℃の範囲にあることが好ましい。

【0010】また、本発明に係る電池セパレータ用多孔性高分子フィルムは、厚みが0.5～20 μ mの範囲にあるポリアミド系フィルムまたはポリイミド系フィルムからなり、短径1.5 μ m以下、長径6 μ m以下の空孔を有するとともに、空孔率が5%以上であることを特徴とするものからなる。

【0011】この電池セパレータ用多孔性高分子フィルムにおいては、主成分として40重量%以上の芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドを含むことが好ましく、より好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上である。また、融点は、300℃以上、あるいは実質的に融点を持たないことが好ましい。

【0012】このような電池セパレータ用多孔性高分子フィルムは、有機電解液二次電池、とくにリチウムイオン電池のセパレータ用フィルムとして好適である。そして、該セパレータ用多孔性高分子フィルムは、少なくとも100℃において引火しない電解液、より好ましくは実質的に引火点を持たない電解液とともに使用されることが望ましい。また、空孔率のより好ましい範囲は8%以上である。

【0013】このようなポリエステル系フィルム、あるいはポリアミド系フィルムまたはポリイミド系フィルムからなるセパレータ用フィルムは、従来のポリエチレンフィルムあるいはポリプロピレンフィルムに比べ格段に高い強度、耐熱性、電解液に対する寸法安定性を有するので、所定のイオン透過性をもたせながら、フィルム自身を大幅に薄膜化することが可能になる。とくに、前記のような少なくとも100℃において引火しない電解液、中でも、実質的に引火点を持たない電解液とともに使用されることにより、安全性を確保しつつ、大幅に薄膜化することが可能になる。したがって、5 μ m未満の厚みであっても、優れた特性のセパレータ用フィルムが得られる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について、望ましい実施の形態とともに詳細に説明する。本発明に係る電池セパレータ用多孔性高分子フィルムは、ポリエステル系フィルム、あるいはポリアミド系フィルムまたはポリイミド系フィルムからなる。本発明でいうポリエステル系フィルムのポリエステルとは、エステル結合を主鎖の主要な結合鎖とする高分子の総称であるが、耐熱性、製膜性等の点からエチレンテレフタレート及び／またはエチレンナフタレート単位を主構成成分とするものが好ましく、耐熱性、製膜性の点から、ポリエステルの融点が240～280℃であることが好ましく、特に好ましくは250～275℃である。融点が240℃よりも低下するとセパレータ用フィルムとしての耐熱性が低下する。

【0015】本発明におけるポリエステルには、その特性を損ねない範囲で他の共重合成分を含有してもよく、共重合成分のジカルボン酸成分としては、例えば、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、エイコ酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、ドデカンジオン酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多官能酸等を挙げることができる。一方、グリコール成分としては例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール、ジエチレングリコール、ポリアルキレングリコール等が挙げられる。さらにポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルを共重合してもよい。

【0016】なお、これらのジカルボン酸成分、グリコ

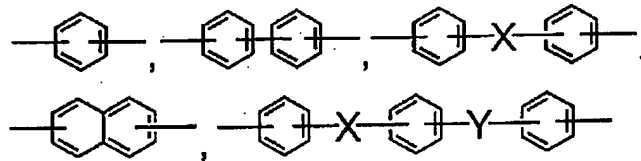
ール成分は2種以上を併用してもよく、2種以上のポリエステルをブレンドして使用してもよい。さらに2層以上に共押出し、積層フィルムとしてもよい。

【0017】フィルム構成としては、上述の様に単層、互いに異なる組成のA/Bの2層、B/A/BあるいはA/B/Cの3層、さらには3層より多層の積層構成であってもよく、積層厚み比も任意に設定してよい。さらに、これら以外の層を積層してもよく、具体的には、帯電防止層、マット層、ハードコート層、易滑コート層、易接着層、粘着層などが例示される。

【0018】上述したポリエステルフィルムの極限粘度(25℃オルソクロロフェノール中で測定)は、好ましくは0.4~1.2dl/g、更に好ましくは0.5~0.85dl/g、特に好ましくは0.6~0.75dl/gの範囲にあるものが本発明のセパレータ用フィルムに適したものである。

【0019】更に電解液との濡れ性を向上させる点から、基材となるポリエステルフィルムのカルボキシル末端基量は30当量/トン以上が好ましく、さらに好ましくは35当量/トン以上であることが望ましい。

【0020】本発明に係る電池セパレータ用多孔性高分子フィルムは、ポリアミド系フィルムまたはポリイミド系フィルムから構成してもよい。これらフィルムは、と



【0026】化3において、X、Yは、-O-、-CH₂-、-CO-、-SO₂-、-S-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-等から選択することができるが、これらに限定されるわけではない。

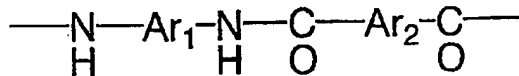
【0027】更にこれらの芳香環上の水素原子がハロゲン基、ニトロ基、C1~C3のアルキル基、C1~C3のアルコキシ基、トリアルキルシリル基、アリール基、オキシアリール基、チオアリール基等の置換基で置換された芳香環が全体の30%以上、好ましくは50%以上、更に好ましくは70%以上であると、耐湿性が向上し、吸湿による寸法変化、剛性低下などの特性が改善されるために好ましく、また、アミド基上の水素が他の置換基で置換されていても構わない。

くに芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドから構成される。これらフィルムは、主成分として40重量%以上の芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドを含むことが好ましい。

【0021】本発明で言う芳香族ポリアミドとは、次の化1の一般式(I)及び/または化2の一般式(II)で表される繰り返し単位を50モル%以上、好ましくは70モル%以上有するものから構成される。

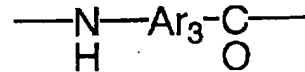
【0022】

【化1】



【0023】

【化2】



【0024】ここで、Ar₁、Ar₂、Ar₃としてはそれぞれ、例えば化3に示すようなものが挙げられる。

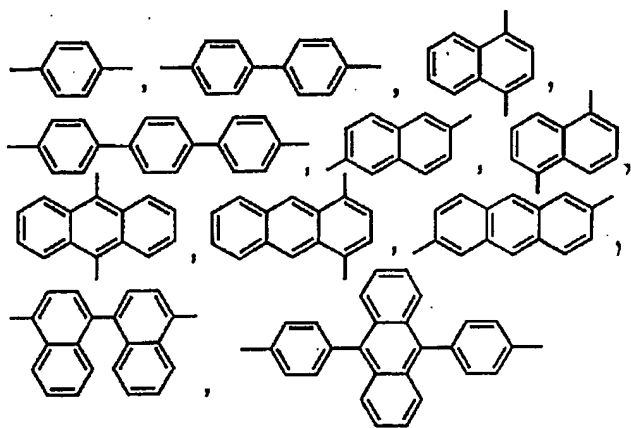
【0025】

【化3】

【0028】特性面からは上記の芳香環がパラ配向性をもって結合されたものが、全芳香環の50%以上、好ましくは70%以上、更に好ましくは75%以上を占めることが好ましい。ここで言うパラ配向性とは主鎖を構成するアミド結合に結合した芳香核上の二価の結合鎖が互いに平行あるいは同軸である状態を言う。かかる芳香族ポリアミドはフィルムあるいはシート状成形体としたときに薄膜化に好ましい強度、伸度、剛性、耐熱性等の機能を具備する。このようなパラ配向性芳香核の例としては次の化4に示すようなものがある。

【0029】

【化4】



【0030】かかる芳香族ポリアミドを得る方法には、例えば低温溶液重合法、界面重合法、イソシアネートとカルボン酸を反応させる方法、脱水触媒を用い直接縮重合させる方法などがあるが、低温溶液重合法が高重合度のポリマーが得やすいため適している。すなわち、酸クロリドとジアミンから、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)などの非プロトン性有機極性溶媒中で重合する。ポリマー溶液は、単量体として酸クロリドとジアミンを使用すると塩化水素が副生するが、これを中和する場合には水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウムなどの無機の中和剤、またエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの有機の中和剤が使用される。

【0031】これらのポリマー溶液はそのまま製膜原液として使用してもよく、あるいはポリマーを一度単離してから上記の有機溶媒や、硫酸等の無機溶剤に再溶解して製膜原液を調製してもよい。

【0032】また、ポリマーの固有粘度(ポリマー0.5gを硫酸中で100mlの溶液として30℃で測定した値)は、0.5以上であることが好ましい。

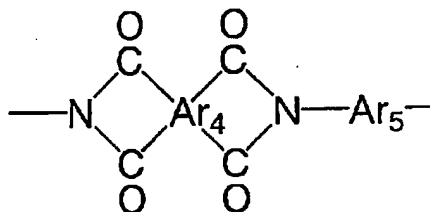
【0033】ポリマー溶液には溶解助剤として無機塩、例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、硝酸リチウムなどを添加する場合もある。ポリマー溶液中のポリマー濃度は2~40重量%程度が好ましい。

【0034】また、本発明で言う芳香族ポリアミドとは、重合体の繰り返し単位の中に芳香環とイミド環を1

つ以上含むものであり、下記化5の一般式(III)および/または化6の一般式(IV)で示される構造単位で表される。

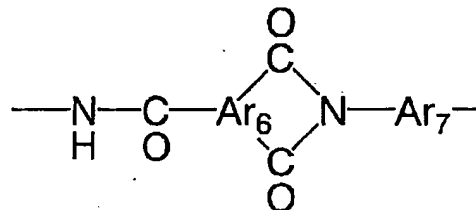
【0035】

【化5】



【0036】

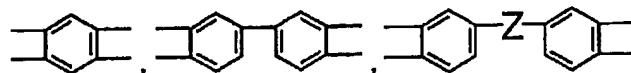
【化6】



【0037】ここでAr₄、Ar₆は少なくとも1個の芳香環を含み、イミド環を形成する2つのカルボニル基は芳香環上の隣接する炭素原子に結合している。このAr₄は、芳香族テトラカルボン酸あるいはこの無水物に由来する。代表例としては次の化7に示すようなものが挙げられる。

【0038】

【化7】



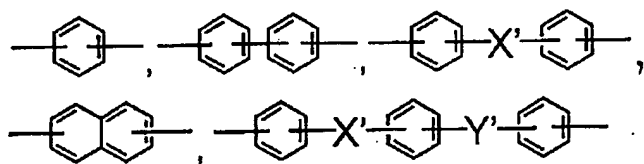
【0039】ここでZは、-O-、-CH₂-、-CO-、-SO₂-、-S-、-C(CH₃)₂-等から選ばれるが、これに限定されるものではない。

【0040】また、Ar₆は無水カルボン酸あるいはこ

のハライドに由来する。Ar₅、Ar₇としては例えば化8に示すようなものが挙げられる。

【0041】

【化8】



【0042】化8において、X'、Y'は、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 等から選ばれるが、これらに限定されるものではない。更にこれらの芳香環上の水素原子の一部が、ハロゲン基（特に塩素）、ニトロ基、C1～C3のアルキル基（特にメチル基）、C1～C3のアルコキシ基などの置換基で置換されているものも含み、また、重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されているものも含む。

【0043】かかる芳香族ポリイミドあるいはポリアミド酸の溶液は次のようにして得られる。即ち、ポリアミド酸はN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF）などの非プロトン性有機極性溶媒中で、テトラカルボン酸二水物と芳香族ジアミンを反応させて調製することができる。また芳香族ポリイミドは前記のポリアミド酸を含有する溶液を加熱したり、ヒリジンなどのイミド化剤を添加してポリイミドの粉末を得、これを再度溶媒に溶解して調製できる。製膜原液中のポリマー濃度は5～40重量%程度が好ましい。

【0044】次に有機高分子体溶液のもう一つの成分である溶媒としては、上記の有機高分子体が溶解するものであれば特に制限はなく、また、混合溶媒であっても溶解助剤などの無機塩が含有されていても構わないが、製膜溶液として調製後に常温下に密閉しておいたとき、1週間以上外観上の濁りなどの変化あるいは有機高分子体の析出の見られないものが好ましい。

【0045】また、溶液とする手段には特に制限はなく、公知の溶解手段の他、上述のように該溶媒中で重合を実施して直接に有機高分子体溶液を得る方法も含まれる。

【0046】また、安定に溶液状態を維持できるのであれば該有機高分子体溶液には可溶性の有機物あるいは無機塩が溶解されていてもよく、また、溶液溶媒には可溶であるが有機高分子体は単独では溶解しない溶媒が少量混合されていても構わない。また、必要であれば物性を損なわない程度に滑剤、酸化防止剤その他の添加剤等がブレンドされていてもよく、また、有機あるいは無機の粒子などの不溶性成分が分散されていてもよい。

【0047】上記のように調製された製膜原液は、濾過精度が6000nm以下のフィルターによって濾過された後、いわゆる溶液製膜法によりフィルム化が行われる。溶液製膜法には乾湿式法、乾式法、湿式法などがある。湿式法で製膜する場合には該原液を濾過後、口金か

ら直接製膜用浴中に押し出すか、または一旦ドラムやベルト等の支持体上に押し出し、支持体ごと湿式浴中に導入する方法が採用される。この浴は一般に水系媒体からなるものであり、水の他に有機、無機の溶媒や無機塩等を含有してもよい。該浴温度は通常0～100℃で使用され、湿式浴を通すことでフィルム中に含有された塩類、溶媒の抽出が行われる。ここで湿式浴に導入される際のフィルムは未だ充分な表面硬度をもっていないため、湿式浴媒体にコンタミ等があるとフィルム表面に付着し表面性が悪化する。このため湿式浴に使用される媒体は、濾過精度6000nm以下、好ましくは5000nm以下、さらに好ましくは3000nm以下のフィルターを通して供給される必要がある。これら湿式浴全体を通過する時間はフィルムの厚みにもよるが10秒～30分である。さらに必要に応じフィルムの長手方向に延伸が行われる。次いで乾燥、熱処理が行われるがこれらの処理は一般に200～500℃で、合計で1秒～30分で行われるのが好ましい。なおこの過程で必要に応じ横延伸が行われる。

【0048】乾湿式法で製膜する場合は該原液を口金からドラム、エンドレスベルト等の支持体上に押し出して製膜とし、次いでかかる薄膜層から溶媒を飛散させ薄膜が自己保持性をもつまで乾燥する。乾燥条件は室温～220℃、60分以内の範囲であり、好ましくは室温～200℃の範囲である。乾式工程を終えたフィルムは支持体から剥離されて湿式工程に導入され、上記の湿式法と同様に脱塩、脱溶媒などが行われ、さらに延伸、乾燥、熱処理が行われてフィルムとなる。

【0049】乾式法のプロセスを採用した場合には、ドラム、あるいはエンドレスベルト等の上で乾燥され、自己保持性をもったフィルムを、これら支持体から剥離し、フィルムの長手方向に延伸を行う。さらに残存溶媒を除去するための乾燥や、延伸、熱処理が行われるが、これらの処理は200～500℃で1秒～30分で行われるのが好ましい。

【0050】以上のように形成されるフィルムはその製膜工程中で、機械特性、熱特性を向上させることを目的として延伸が行われてもよく、延伸倍率は面倍率で0.8～8.0（面倍率とは延伸後のフィルム面積を延伸前のフィルムの面積で除した値で定義する。1以下はリラックスを意味する。）の範囲内にいることが好ましく、より好ましくは1.1～5.0の範囲である。

【0051】また、本発明に係るセパレータ用フィルム中には、本発明の効果を阻害しない範囲で公知の添加

剤、例えば耐熱安定剤、耐酸化安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、有機の易滑剤、顔料、染料、有機または無機の微粒子、充填剤、核剤などを配合してもよい。

【0052】さらに本発明のフィルムには各種コーティングを施こしてもよく、特に限定するものではないが、製造面、環境面を考慮すると水系または水分散系塗料をフィルム製膜中に塗布したものが好ましい。

【0053】本発明のフィルムとしてポリエステルフィルムを用いる場合は二軸配向されたものが好ましい。二軸配向フィルムとは、無延伸状態のシートまたはフィルムを長手方向および幅方向に各々2.5～6倍程度延伸されて作られるものであり、広角X線回折で二軸配向のパターンを示すものをいう。

【0054】本発明のセパレータ用フィルムの厚みは0.5～20 μm であることがリチウム電池の小型化の点からも必要であり、好ましくは1～15 μm であり、更に好ましくは2～12 μm であり、とくに好ましくは5 μm 未満のものである。フィルムの厚みが20 μm を越えると電池中に占めるフィルムの容積が大きくなり、リチウム電池の小型化が困難となる。また厚みが0.5 μm 未満であると、フィルムの製膜が不安定となるばかりか、セパレータ用フィルムとしてのフィルム強度を維持できなくなる。

【0055】本発明においては、フィルムの空孔率が5%以上であることが必要であり、好ましくは8%以上、更に好ましくは10%以上である。空孔率が5%以上であることにより、放電特性やサイクル特性、イオンの透過性を付与できる。空孔率が5%未満の場合、イオンの充分な透過性を付与できない。

【0056】本発明では、電池内部の電解液に溶出した作用物質微粒子や金属の通過を抑止する点から、空孔の大きさは短径1.5 μm 以下、長径6 μm 以下が必要であり、好ましくは短径1 μm 以下、長径5 μm 以下である。短径が1.5 μm 、長径が6 μm を越えると電池内部の電解液に溶出した作用物質微粒子や金属の通過を抑止できず電池内部の短絡が発生するなどの問題となる。

【0057】本発明においては、薄膜化、電池組立工程適性向上、短絡を防止する点から、空孔が付与されたフィルムの強度が長手方向で1000 kg/cm^2 以上であることが好ましく、より好ましくは1500 kg/cm^2 以上、更に好ましくは2000 kg/cm^2 以上である。とくに、ポリアミドまたはポリイミド系フィルムでは、2000 kg/cm^2 以上の強度の達成が可能であり、より好ましくは3000 kg/cm^2 以上である。また、フィルム幅方向の強度については幅方向に抗張力が働くため、800 kg/cm^2 以上であることが好ましく、より好ましくは1000 kg/cm^2 以上、更に好ましくは1500 kg/cm^2 以上である。

【0058】本発明においては、電池特性の劣化を防止する点から、フィルムが電解液中で80℃、20日間の環境下で膨潤率が5%以下であることが好ましく、より

この好ましくは3%以下、更に好ましくは1%以下である。膨潤率が5%を越える場合、電池特性の劣化が著しく起こる。

【0059】本発明におけるセパレータ用フィルムの空孔は、電池特性を向上させる点から貫通していることが好ましい。また、フィルムに空孔を付与する方法としては特に限定は無いが、下記に例示する方法等を適用できる。例えば原料組成を任意に選択し、延伸時にボイドを発生させる方法や、未延伸または少なくとも1方向に延伸した後に孔あけ処理を行う方法や、これらを組み合わせた方法などを採用することができる。更に原料組成を任意に選択しボイドを発生させる方法としては、二酸化チタンやカーボンブラックなど、ポリエステルあるいは芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドと親和性の低い粒子を1～20重量%添加する方法、ポリオレフィンなどポリエステルあるいは芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドと相溶性が悪く、かつ延伸性の異なる高分子を1～20重量%添加し、分散させる方法などがある。このような添加物を含有したポリエステルあるいは芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドを溶融押出したあと二軸延伸を行う際、添加物とポリエステルあるいは芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドの延伸性の違いから界面からボイドが成長し、好ましい大きさ、空孔率を満たす空孔を含有したポリエステルあるいは芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドフィルムを得ることができる。

【0060】また、例えば鋭い角部を有する多数のモース硬度5以上の粒子を付着したロールを用いて機械的に貫通孔を形成する方法、1対の放電電極間にポリエステルあるいは芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドフィルムを挿入して放電処理を施して空孔を形成する方法なども有用である。高硬度粒子付着ロールを用いて貫通孔を形成する場合は、高硬度粒子の粒子径や付着量を任意に設定することにより、好ましい大きさおよび空孔率を満たす空孔を含有したポリエステルあるいは芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドフィルムを得ることができる。また、放電処理による空孔形成法においては、一方の放電電極として表面に金属粒体を付着させた電極を用いるか、あらかじめエンボス処理により表面に微細な窪みを形成したポリエステルあるいは芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドフィルムに放電処理を行い窪み部分にのみ貫通孔を形成する方法をとることにより、好ましい大きさ、空孔率を満たす空孔を含有したポリエステルあるいは芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドフィルムを得ることができる。これら空孔を付与する方法はフィルム製膜においてインラインでもオフラインでも良く、またその方法も上記例示に限定されない。

【0061】さらに、芳香族ポリアミドフィルムまたは芳香族ポリイミドフィルムに空孔を付与する方法として以下の方法も挙げられる。まず、ポリマーは前述した芳

香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドと可溶性樹脂のブレンドポリマーを調製する。ここでいう可溶性樹脂とは、前述した芳香族ポリアミドを溶解する溶媒に、1重量%以上溶解する樹脂一種以上を意味し、特に限定されるものではない。芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドと可溶性樹脂の両者を溶解する溶媒としては、取り扱いやすさなどを考慮すると有機系の溶媒が好ましく、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチレンホスホリアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノンなどのアミド系極性溶媒やジメチルスルホンなどが挙げられるが、特にN-メチル-2-ピロリドンおよびN-メチル-2-ピロリドンと他のアミド系極性溶媒の混合物が好ましい。これらの溶媒を用いた場合特に、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタアクリレート、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリスルフィドスルホン、ポリエーテルイミドなどが好ましく、高温での機械特性の改良が顕著で湿度特性の優れている非晶性樹脂、例えば、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリスルフィドスルホンがより好ましい。

【0062】芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドと可溶性樹脂の混合量は、芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミド/可溶性樹脂=40/60~99/1(重量比)の範囲が空孔フィルムを得る点で好ましく、より好ましくは50/50~80/20である。

【0063】上記芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドと可溶性樹脂とのブレンドの方法としては、芳香族ポリアミドと可溶性樹脂のそれぞれのブレンド原液を別個に調製しその原液同士をブレンドする方法、可溶性樹脂を溶解したアミド系極性溶媒溶液を調製し、その中で前述した芳香族ポリアミドの重合を行い、重合とブレンドを同時に行う方法などが挙げられる。

【0064】次に、フィルムの作製であるが、いわゆる湿式製膜法で行われる。湿式浴としては、ポリマーが不溶でかつ溶媒が溶解するものであればよいが、取り扱い易さなどから通常は水が好ましい。また、この水浴には塩化リチウムなどの無機塩や水に可溶性の他の溶媒を含んでいてもよい。これにより、孔径や空孔率をコントロールすることができる。この製膜原液を金属ドラムやエンドレスの金属ベルトなどの支持体上にキャストし支持体とともに水中に導入されるか、あるいは、水中や水面上の口金からそのまま水中に浸された後すみやかに縦方向に1.01~1.5倍延伸する。その後、無機塩を添加した場合は無機塩が完全にフィルム中からなくなるまで、また、非プロトン性極性溶媒の残存率が5%以下になるまで水中を通す。水温は、0℃以上90℃以下が好ましく20℃以上80℃以下がより好ましい。水温を変えることで、孔径や空孔率をコントロールすること

ができる。水中で縦延伸をすることにより孔径を変えることができ、しかも残存無機塩量を10ppm以下にすることが可能となった。その後、100~250℃で乾燥が行われる。製膜時の粘度は、5~50000ポイズになるように製膜原液のポリマー濃度や温度を調節することが好ましい。より好ましくは、100~10000ポイズである。

【0065】ここで粘度とは、回転式B型粘度計で製膜時と同一条件(濃度、温度)で測定した値をいう。金属ドラムやエンドレスの金属ベルトなどの支持体上にキャストした場合はここで乾燥した後水中へ導いてもよい。この際溶媒が急激に飛散して面荒れを起こさないように調節する必要があり、一般に室温~300℃、好ましくは50~250℃で60分以内の範囲で行われる。

【0066】面倍率は、好ましくは0.8~5.0倍、より好ましくは1.1~3.0倍で延伸あるいはリラックスを行う。面倍率とはフィルム長手方向(MD方向)の延伸倍率と幅方向(TD方向)の延伸倍率の積を言う。面倍率を調節することでも孔径を自由に変えることができる。

【0067】上記空孔の形成方法のうち、製膜、延伸後に機械的に空孔を形成する場合には、比較的円形に近い空孔を形成できるが、延伸を利用して空孔を形成する場合、あるいは溶媒除去により空孔を形成しその後に延伸を行う場合には、空孔が長形になる場合が多く、したがってとくにこのような場合に、本発明の如く、短径、長径を特定値以下に規定する意味がある。

【0068】〔物性の測定方法ならびに効果の評価方法〕本発明における特性値の測定方法並びに効果の評価方法は次の通りである。

(1) フィルム厚み

フィルム長手方向に約100mmの試験片を10枚とり、これを全て重ねあわせて厚みを測定した。測定には芯棒の径が約6.35mm、測定長さ25mm以下のJIS-B7502(外側マイクロメーター)の測定圧力500±100gのマイクロメーターを用いた。測定子の先端が約0.05mm/秒の速度で進む速さでスピンドルを回転させ、測定面が試験片の測定箇所表面に軽く接触したのち、ラチェットが3回音をたてたときの、またはフィクション・ストップが働いたときの目盛りを読んだ。10箇所についての測定値の平均値を求め、さらにこれを試験片の重ね合わせ枚数で除した値をもって厚さとした。厚み測定には上記マイクロメータの他に同等以上の精度を有する測定器を用いてもよい。

【0069】(2) フィルムの空孔の短径、長径

フィルムロールの任意の箇所より、50mm角の試験片をとり、光学顕微鏡にて拡大した表面の一部を1点任意に選択し、300倍の倍率条件で写真に撮影し、撮影後の画像にある任意の空孔10点をとり、短径と長径を測定した。

【0070】(3) フィルム空孔率の測定方法

JIS-P8117に規定された方法にしたがって、(株)安田精機製作所製のガーレー式デンソメーターを用いて測定した。サンプルは、50×130mmに切り出し、JIS-P8111(試験用紙の前処置)の条件に一致させて準備し、10枚以上の試験を行い、異常値を捨て残りを平均してフィルムの空孔率を測定した。

【0071】(4) フィルム破断強度

JIS-K7127に規定された方法にしたがって、東洋測器(株)製の引張試験機を用いて、25℃、65%RHにて測定した。サンプルは測定方向に長さ200mm、幅10mmの短冊状に切り出し、初期引張チャック間距離は100mmとし、引張速度は300mm/分とした。

【0072】(5) フィルムの融点

パーキングエルマー社製のDSC(示差走査熱量計)II型を用いて測定した。フィルム試料10mgをアルミ製パンに封入し、室温から300℃まで10℃/分で昇温し吸熱ピークの温度から融点を求めた。

【0073】(6) 電池特性

A. 電解液の調製

$\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ をリン酸トリメチルに溶解させたのち、プロピレンカーボネートを加えて混合し、プロピレンカーボネートとリン酸トリメチルとの体積比が1:2の混合溶媒に $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ を0.6mol/リットル溶解させた有機電解液を調製した。このようにして得られた有機電解液の引火点を調べるため、この電解液を所定の温度まで加熱して液面近傍に火を近づけ、引火するかどうかを調べた。100℃、150℃、200℃のいずれの温度のテストでも引火せず、この電解液の引火点は200℃以上であることが分かった。

【0074】B. 電池の作成

リチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)に黒鉛とポリフッ化ビニリデンとを加え、溶剤で分散させたスラリーを、厚さ10μmの正極集電体のアルミニウム箔の両面に均一に塗布して乾燥し、圧縮成形して帯状の正極を作製した。正極の厚みは40μmであった。

【0075】コークスと、粘着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを混合して負極合剤とし、これを溶剤で分散させてスラリーにした。この負極合剤スラリーを、負極集電体としての厚さが10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布して乾燥し、圧縮成形して帯状の負極前駆体を作製した。負極前駆体の処理液として、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ をリン酸トリメチルに溶解させたのち、エチレンカーボネートを加えて混合することにより、処理液を調製した。負極前駆体の両側に処理液を含浸させたセパレータを介してリード体を圧着したLi foilで挟み込み、ホルダーに入れ、負極前駆体を正極、Li極を負極として、放電および充電を行った。その後、分解し、負極前駆体をジメチルカーボネートで洗浄し、乾燥して、

負極を作製した。負極の厚みは50μmであった。

【0076】次に、上記の帯状正極を、各実施例のセパレータ用フィルムを介して、上記シート状負極と重ね、渦巻状に巻回して渦巻状電極体としたのち、内径13mmの有底円筒状の電池ケース内に充填し、正極および負極のリード体の溶接を行った後、有機電解液を電池ケース内に注入した。電池ケースの開口部を封口し、電池の予備充電を行い、筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0077】C. 電池容量

作成した各二次電池について、35mAで電圧2.7~4.1Vの範囲で放充電させ、1サイクル目の放電容量を調べた。比較例1の電池の放電容量を基準として、

A: 1.21倍以上

B: 1.18倍以上1.21倍未満

C: 1.10倍以上1.18倍未満

D: 1.02倍以上1.10倍未満

E: 1.02倍未満

のランクで評価し、ランクC以上を合格とした。

【0078】

【実施例】実施例1

常法により、平均粒径1.2μmの凝集シリカを0.1重量%含有するポリエチレンテレフタレート(PET)を重ねた。このポリエステルペレットを、180℃で3時間乾燥後、公知の押出機を用いて、290℃で溶融押出しを行い、静電印加キャスト法を用いて、表面温度20℃の金属キャストドラム上に巻き付けて、冷却、固化し、未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムをロール/ロール間で長手方向に95℃で4倍延伸した後、テンターを用いて、110℃で幅方向に3.5倍延伸し、しかる後に、幅方向に5%弛緩させながら235℃で6秒間熱処理を行い、厚み8μmの二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

【0079】このポリエステルフィルムを、50~60μmの粒径で鋭い角部を有する多数の合成ダイヤモンド粒子が表面に電着された鉄製ロールとシリコーンゴム製ロール間を圧力下で通過させた。得られたフィルムの特性は表1に示した通りであり、優れた容量特性を有するものであった。

【0080】実施例2~7、比較例1、2

用いるダイヤモンドロールの種類を変更して空孔のサイズ、空孔率を変え、かつフィルム厚みを変更した以外は実施例1と同じ製法を用いて表1に記載の特性を有するフィルムを得た。ただし、実施例4には酸成分としてイソフタル酸を12mol%共重合した共重合ポリエチレンテレフタレート、比較例2には酸成分としてイソフタル酸を6mol%共重合した共重合ポリエチレンテレフタレートを用いた。

【0081】実施例8

ポリエステルとしてポリエチレン-2、6ナフタレート

を用いた以外は実施例1と同様にして表1に記載の特性を有するフィルムを得た。

【0082】

【表1】

| | 厚み (μm) | 短径 (μm) | 長径 (μm) | 空孔率 (%) | 破断強度 (kg/cm^2) | 耐熱性(融点) ($^{\circ}\text{C}$) | 電池容量 | 備 考 |
|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------|----------------------|
| 実施例1 | 8 | 0.8 | 0.8 | 12 | 2000 | 256 | A | |
| 実施例2 | 9 | 0.8 | 0.8 | 6 | 2000 | 256 | B | |
| 実施例3 | 7 | 0.9 | 0.9 | 20 | 800 | 256 | B | |
| 実施例4 | 13 | 0.8 | 0.8 | 12 | 2000 | 228 | C | イソフタル酸12wt% 共重合PBT使用 |
| 実施例5 | 8 | 1.2 | 5.5 | 12 | 2000 | 256 | B | |
| 実施例6 | 18 | 1.0 | 0.8 | 15 | 1600 | 256 | C | |
| 実施例7 | 2 | 0.8 | 1.2 | 15 | 1600 | 256 | A | |
| 実施例8 | 8 | 1.2 | 1.2 | 11 | 2500 | 266 | A | 約イソフタル酸使用 |
| 比較例1 | 22 | 2.5 | 7.0 | 4 | 1800 | 255 | E | |
| 比較例2 | 15 | 4.0 | 8.0 | 3 | 1900 | 246 | D | イソフタル酸6wt%共重合PET使用 |

【0083】実施例9

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に芳香族ジアミン成分として80モル%に相当する2-クロルパラフェニレンジアミンと、20モル%に相当する4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに100モル%に相当する2-クロルテレフタル酸クロリドを添加し、2時間攪拌して重合を完了した。次いで、水酸化リチウムにより重合で発生した塩化水素を中和して、ポリマー濃度10重量%、粘度3000ポイズの芳香置くポリアミド溶液を得た。

【0084】このポリマー溶液を濾過精度5000のフィルターを通した後、エンドレスベルト上に流延し、180 $^{\circ}\text{C}$ の熱風で2分間加熱して溶媒を蒸発させ、自己保持性を得たフィルムをベルトから連続的に剥離した。次に濾過精度4000nmのフィルターで濾過された40 $^{\circ}\text{C}$ の水槽内へフィルムを導入して残存溶媒と中和で生じた無機塩の水抽出を行い、テンターでまず80 $^{\circ}\text{C}$ で30秒予備乾燥を行った後、280 $^{\circ}\text{C}$ で1.5分間水分の乾燥と熱処理を行い、20 $^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の速度で徐冷を行って厚さ4.5 μm の芳香族ポリアミドフィルムを得た。この間、縦方向に1.2倍、横方向に1.3倍の延伸を行った。このフィルムを実施例1と同一のダイヤモンドロールを用いて、空孔フィルムを得た。得られたフィルムおよび電池の特性を表2に記す。

【0085】実施例10、11、比較例3

用いるダイヤモンドロールの種類を変更して空孔のサイズ、空孔率、厚みを変えた以外は実施例9と同じ製法を用いて表2に示すフィルムおよび電池を得た。

【0086】実施例12

NMPに溶解させたポリエーテルスルホン(三井東圧化学(株)製E2010)を実施例9で得られたポリマーにポリエーテルスルホン/芳香族ポリアミド=40/60(重量比)となるようにブレンドした。このブレンドポリマー溶液を濾過精度5000nmのフィルターを通した後、口金より、NMP濃度3%の50 $^{\circ}\text{C}$ の水浴中に、直接押し出し、次いで、NMP濃度0%の水浴を通した。その後、テンターにフィルムを導入し、80 $^{\circ}\text{C}$ で30秒予備乾燥を行った後、250 $^{\circ}\text{C}$ で1.5分間の乾燥・熱処理を行い、20 $^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の速度で徐冷を行って厚さ4.5 μm の空孔を有する芳香族ポリアミドフィルムを得た。この間、縦方向に1.05倍、横方向に1.2倍の延伸を行った。このフィルムの特性および電池の特性を表2に示す。

【0087】実施例13

NMPに芳香族ジアミン成分として2-クロルパラフェニレンジアミンを溶解させ、次いで、ピフェニルテトラカルボン酸を加えて重合を行い、ポリマー濃度13%、粘度3000ポイズのポリアミド酸溶液を得た。このポリマーを濾過精度5000nmのフィルターを通した後、エンドレスベルト上に流延し、160 $^{\circ}\text{C}$ の熱風で3分間加熱してベルトより剥離した。このフィルムをテンターに導入し、400 $^{\circ}\text{C}$ で1分の乾燥・熱処理を行い、厚さ5 μm のポリイミドフィルムを得た。このフィルムを実施例1と同一のダイヤモンドロールを用いて、空孔フィルムを得た。得られたフィルムおよび電池の特性を表2に示す。

【0088】

【表2】

| | ポリマー | 厚み (μm) | 短径 (μm) | 長径 (μm) | 空孔率 (%) | 破断強度 (kg/cm^2) | 電池容量 |
|-------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------|-------------------------------------|------|
| 実施例9 | 芳香族ポリアミド | 4.5 | 0.7 | 0.7 | 11 | 3500 | A |
| 実施例10 | 芳香族ポリアミド | 6.0 | 1.1 | 0.6 | 7 | 4100 | C |
| 実施例11 | 芳香族ポリアミド | 3.5 | 1.4 | 1.6 | 23 | 2200 | B |
| 実施例12 | 芳香族ポリアミド ポリエーテルスルホン | 4.5 | 0.3 | 0.3 | 25 | 2000 | B |
| 実施例13 | 芳香族ポリイミド | 5.0 | 0.7 | 0.7 | 11 | 2300 | B |
| 比較例3 | 芳香族ポリアミド | 18 | 3.5 | 4.7 | 3 | 3100 | E |

【0089】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の電池セパレータ用多孔性高分子フィルムによれば、所望の空孔、空孔率を有しつつ、強度の高いセパレータ用フィルムが

得られ、安全性が高く、かつ、電池の小型化、高容量化に好適な電池セパレータ用多孔性高分子フィルムを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

B29K 77:00

B29L 7:00